

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241442

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.CI. C08F220/26
 C08F222/06
 C08F232/00
 C08K 5/00
 C08L 33/14
 C08L 35/00
 C08L 45/00
 // G03F 7/039

(21)Application number : 2001-043161

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.02.2001

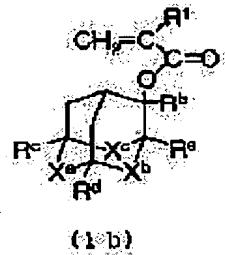
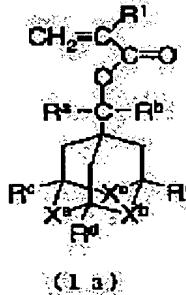
(72)Inventor : TSUTSUMI KIYOHARU
ITOKAZU TERUO

(54) POLYMER COMPOUND FOR PHOTORESIST AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin for photoresist capable of giving a fine pattern having high resolution excellent in homogeneity.

SOLUTION: In the resin for photoresist there is used a compound represented by general formulas (1a) and (1b) (wherein, R₁ is a hydrogen atom or a methyl group; R_a and R_b are each a 1-8C hydrocarbon group which may be the same or different; R_c, R_d and R_e are each a hydrogen atom or a methyl group which may be the same or different; X_a, X_b and X_c are each -CH₂- or -CO-O- which may be the same or different, provided at least one of X_a, X_b and X_c is -CO-O-) as a monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241442

(P 2 0 0 2 - 2 4 1 4 4 2 A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08F220/26	C08F220/26	2H025	
222/06	222/06	4J002	
232/00	232/00	4J100	
C08K 5/00	C08K 5/00		
C08L 33/14	C08L 33/14		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全19頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-43161 (P 2001-43161)

(22) 出願日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(71) 出願人 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 堤 聖晴
 兵庫県姫路市網干区新在家940

(72) 発明者 系数 輝雄
 埼玉県浦和市太田窪5-26-15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

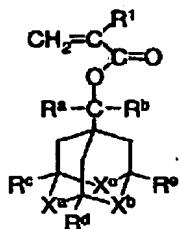
(57) 【要約】

するフォトレジスト樹脂を提供する。

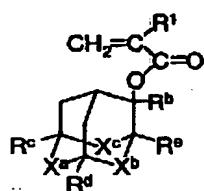
【課題】 均質性に優れ、解像度の高い微細パターンを得ることのできるフォトレジスト用樹脂を得る。

【解決手段】 下記一般式(1a)及び(1b)

【化1】



(1a)



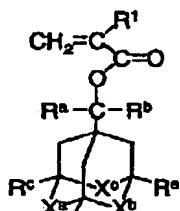
(1b)

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1~8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-、又は-CO-O-を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)で表される化合物をモノマーとして使用

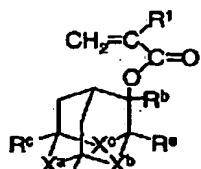
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1a)及び(1b)

【化1】



(1a)

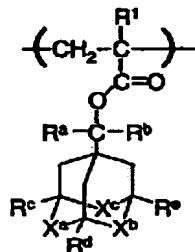


(1b)

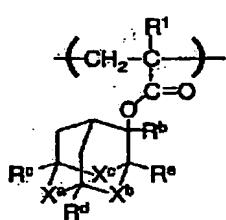
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-、又は-CO-O-を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)で表される化合物。

【請求項2】 下記一般式(Ia)及び(Ib)

【化2】



(Ia)



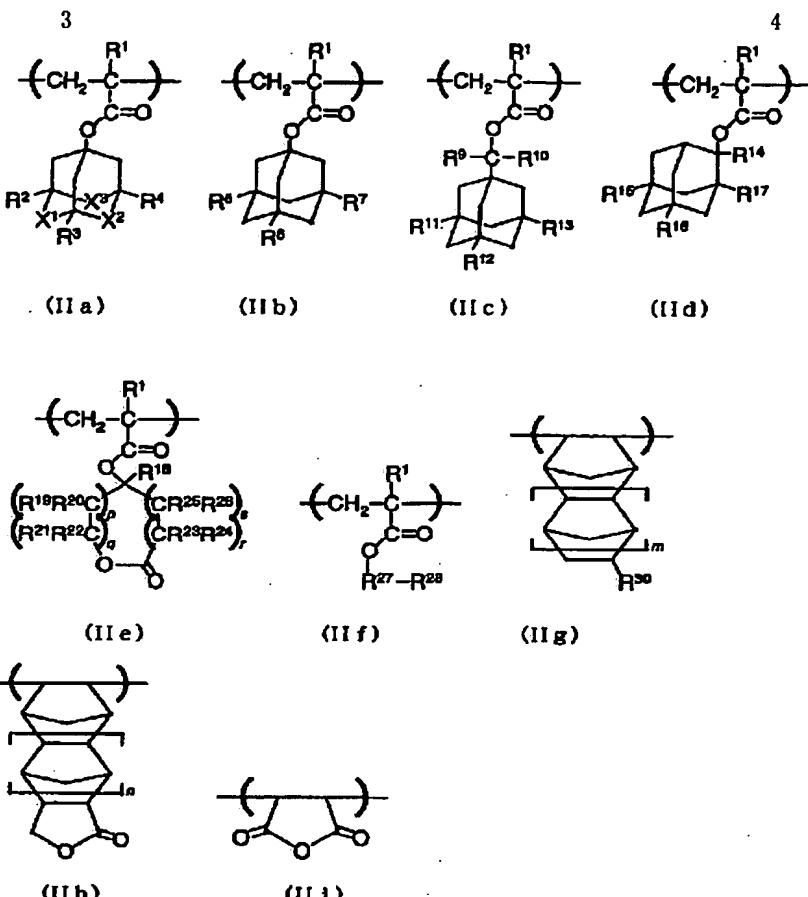
(Ib)

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-、又は-CO-O-を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含むフォトレジスト用高分子化合物。

10 【請求項3】 前記高分子化合物が、式(Ia)及び(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、その他の(メタ)アクリル酸エステルから選択された少なくとも1種のモノマー単位からなる請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 前記高分子化合物が、式(Ia)及び(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、下記式(IIa)～(IIf)

【化3】



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、X¹、X²及びX³は、同一又は異なって、-CH₂-、-CO-又は-CO-O-を示す。但し、X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは-CO-又は-CO-O-である。R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、水素原子、メチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又は-COOOR⁸を示す。R⁹は置換基を有してもよいアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、同一又は異なって、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。R¹⁵は、メチル基又はエチル基を示し、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は、同一又は異なって、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsはそれぞれ0又は1を示す。R¹¹は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示し、R¹⁰はR¹¹の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は-COOOR¹⁰を示し、R¹⁹は置換基を有してもよい、炭素数1～20

のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。R³⁰は水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は-COOOR³¹を示す。R³¹は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。)から選択された少なくとも1種のモノマー単位とを含む請求項2記載のフォトトレジスト用高分子化合物。

【請求項5】 Fedors の方法による溶解度パラメーターの値が9.5 (cal/cm³)^{1/2}～12.0 (cal/cm³)^{1/2}の範囲である請求項2、3又は4に記載のフォトトレジスト用高分子化合物。

【請求項6】 請求項2、3、4又は5の何れかの項に記載のフォトトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトトレジスト用樹脂組成物。

【請求項7】 請求項6記載のフォトトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などをを行う際に用いるフォトトレジスト用の高分子化合物

と、この高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトレジスト用樹脂の機能設計において、シリコンウエハなどの基板に対する密着性を付与する部分と、露光により光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に可溶になる部分が必要であり、またエッ칭に対する耐性が必要である。特に、露光工程での光源として、現在エキシマレーザーのArFを使用し、ギガオーダーの半導体への期待は高まっている。しかし、ArFは遠紫外で193 nmの波長であることから、レジスト材料も紫外線領域での透明性が要求され、新規なモノマーが提案されている。

【0003】側鎖にラクトン骨格を有するアクリレートが特開平9-90637号公報に提案されているが、このエステル基であるメバロニックラクトンには基盤密着性はあるが、単環構造のため耐エッキング性に欠ける。また、多環式の一部がラクトン構造のアクリレートモノマーが特開2000-122294号公報、特開2000-26446号公報に示されているが、基盤密着性、耐エッキング性は優れるものの、酸によりアルカリ可溶となる性質、つまり酸脱離性機能を持たない。これらの機能をすべて有するモノマーの合成は非常に困難を要るものではあるが、合成可能であれば、次世代の半導体製造に画期的な進歩を与える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、酸脱離性を持ち、しかもラクトン環を含有する脂環式炭化水素を(メタ)アクリル酸エステル基とした新規なる重合性化合物を提供することであり、また、ラクトン環を含有する脂環式炭化水素を(メタ)アクリル酸エステル基とした新規なる重合性化合物をモノマーとして、少なくとも1種含むことにより、ブロックの生成を回避し、密着性に優れ、しかもエッキング耐性も高いフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

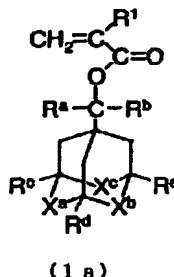
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討の結果、重合による高分子化合物の製造においてブロックの生成を回避し、密着性に優れ、しかもエッキング耐性も高いフォトレジスト用高分子化合物を見出し、本発明を完成した。

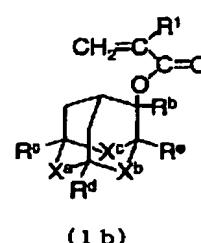
【0006】すなわち、本発明は、下記一般式(Ia)及び(Ib)

【0007】

【化4】



(Ia)



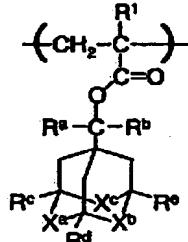
(Ib)

【0008】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-、又は-CO-O-（カルボニルオキシ基）を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)で表される化合物を提供することである。

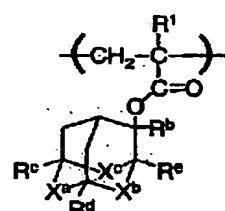
【0009】また、本発明は、下記一般式(Ia)及び(Ib)

【0010】

【化5】



(Ia)



(Ib)

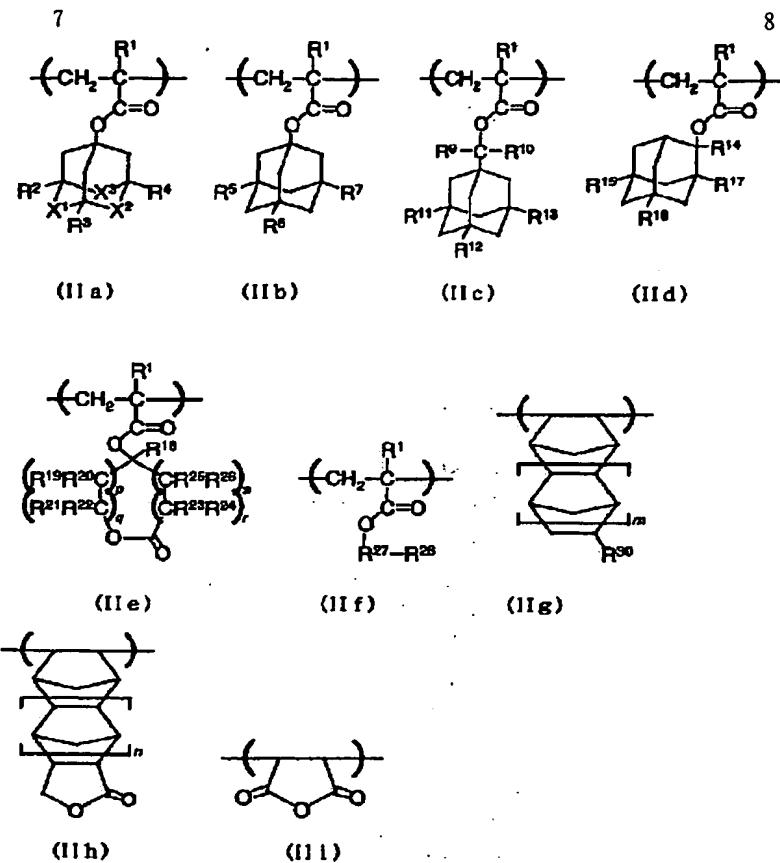
【0011】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-、又は-CO-O-を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位を含むフォトレジスト用高分子化合物を提供することである。

【0012】さらに、本発明は、前記高分子化合物が、前記式(Ia)及び(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、その他の(メタ)アクリル酸エステルに由来する少なくとも1種のモノマー単位からなるフォトレジスト用高分子化合物を提供することである。

【0013】また、本発明は、前記高分子化合物が、式(Ia)及び(Ib)で表されるモノマー単位から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、下記式(IIa)～(IIf)

【0014】

【化6】



【0015】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、X¹、X²及びX³は、同一又は異なるって、-CH₂-、-CO-（カルボニル基）又は-CO-O-を示す。但し、X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは-CO-又は-CO-O-である。R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なるって、水素原子、メチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又は-COO R⁸を示す。R⁹は置換基を有してもよいアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なるって、炭素数1～8の炭化水素基を示し、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、同一又は異なるって、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。R¹⁵は、メチル基又はエチル基を示し、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は、同一又は異なるって、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、同一又は異なるって、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r及びsはそれぞれ0又は1を示す。R²⁷は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示し、R²⁸はR²⁷の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は-COO R²⁹を示し、R³⁰は置換基

を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。R³¹は水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシル基又は-COO R³¹を示す。R³²は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。)から選択された少なくとも1種のモノマー単位とを含むフォトレジスト用高分子化合物を提供することである。

【0016】半発明は、またFeedorsの方法による溶解度パラメーターの値が9.5 (cal/cm³)^{1/2}～12.0 (cal/cm³)^{1/2}の範囲であるフォトレジスト用高分子化合物を提供することである。

【0017】また、本発明は、前記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤を少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することである。

【0018】さらに、本発明は、前記したフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供することにある。

【0019】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。

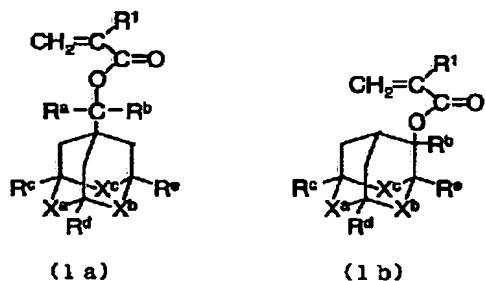
【0020】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、ポリマー分子を構成する構造単位として、前記式(I a)又は(I b)から選択された少なくとも1種のモノマー単位(繰り返し単位)(以下、「モノマーユニットI」と称することがある)を含んでいる。このモノマーユニットIは、親水性の高いラクトン環を有しているため、基板への密着性を高める密着性付与ユニットとして機能する。また、脂環式炭素環(シクロヘキサン環)をも有しているため、エッチング耐性を高める機能をも有する。更に、(メタ)アクリロイル基に結合したエステルは酸によりアルカリ可溶になるため、脱離性機能も有することになる。

【式(I a)及び(I b)のモノマー単位】式(I a)のモノマー単位に対応するモノマーは下記式(1 a)で、式(I b)のモノマー単位に対応するモノマーは下記式(1 b)で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0021】

【化7】



【0022】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R^a及びR^bは、同一又は異なって、炭素数1~8の炭化水素基を示し、R^c、R^d及びR^eは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。X^a、X^b及びX^cは、同一又は異なって、-CH₂-又は-CO-O-を示す。但し、X^a、X^b及びX^cのうち少なくとも1つは-CO-O-である。)

式(1 a)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[1-1] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-4-オキサトリシクロ[4.3.

1. 1^{3..}] ウンデカン-5-オン (R¹=H又はCH₃、R^a=R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=-CO-O-、X^b=X^c=-CH₂-)

[1-2] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1. 1^{3..}] ウンデカン-5-オン (R¹=H又はCH₃、R^a=R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=-CO-O-、X^b=X^c=-CH₂-)

[1-3] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1. 1^{3..}] ウンデカン-5-オン (R¹=H又はCH₃、R^a=CH₃、R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=-CO-O-、X^b=X^c=-CH₂-)

[1-4] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-4-オキサトリシクロ

[4.3.1. 1^{3..}] ウンデカン-5-オン (R¹=H又はCH₃、R^a=CH₃、R^b=CH(CH₃)₂、R^c=R^d=R^e=H、X^a=-CO-O-、X^b=X^c=-CH₂-)

[1-5] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-4,7-ジオキサトリシクロ

[4.4.1. 1^{3..}] ドデカン-5,8-ジオン (R¹=H又はCH₃、R^a=R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=X^b=-CO-O-、X^c=-CH₂-)

[1-6] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)-4,7-ジオキサトリシクロ

[4.4.1. 1^{3..}] ドデカン-5,8-ジオン (R¹=H又はCH₃、R^a=R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=X^b=-CO-O-、X^c=-CH₂-)

[1-7] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-4,7-ジオキサトリシクロ

[4.4.1. 1^{3..}] ドデカン-5,8-ジオン (R¹=H又はCH₃、R^a=CH₃、R^b=CH₃、R^c=R^d=R^e=H、X^a=X^b=-CO-O-、X^c=-CH₂-)

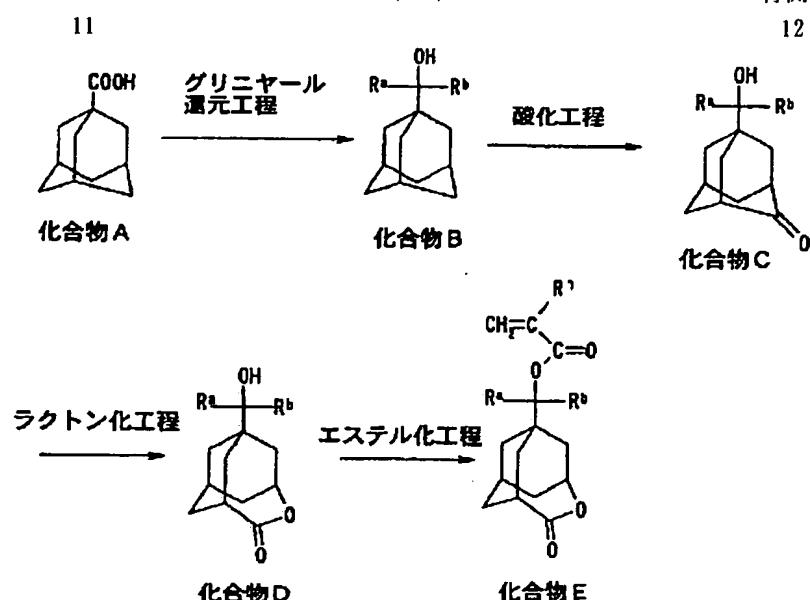
[1-8] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-4,7-ジオキサトリシクロ

[4.4.1. 1^{3..}] ドデカン-5,8-ジオン (R¹=H又はCH₃、R^a=CH₃、R^b=CH(CH₃)₂、R^c=R^d=R^e=H、X^a=X^b=-CO-O-、X^c=-CH₂-)

前記式(1 a)に示した化合物を製造する方法について、以下に反応式をもって説明した。

【0023】

【化8】



【0024】この反応式の中での各工程を以下に説明する。

[グリニヤール還元工程]アダマンチルカルボン酸をエストラル化した後に、グリニヤール試薬を使用して、還元反応することにより反応式記載のアルコールが得られる。グリニヤール試薬としてメチルヨウ化マグネシウム (C_2H_5MgI) を使用すると、 R^1 、 R^2 共にメチル基のアルコール体が得られる。この合成については、Angew. Chem., Vol. 90, P998 (1978) に報告されている。

[酸化工程]N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物と、バナジウムなどの金属化合物の存在下、ガス状の酸素により酸化して化合物Bより化合物Cが合成される。同類の化合物の合成が特開平10-316601号公報に報告されている。

【0025】[ラクトン化工程]化合物Cのような環状ケトン化合物は活性酸素を有した過酸化物によるバイヤーピリガー反応で相応するラクトンが形成されることは周知のことであり、本発明においても化合物Cは過酢酸により収率良くラクトン骨格を有する化合物Dが得られた。

[エステル化工程] 化合物Dは分子内にヒドロキシル基を有し、トリエチルアミンの存在下、メタクリルクロリドのような酸クロリドと反応し、相応するメタクリレート化合物Eが得られる。それぞれの具体的な製造方法の例は実施例の中の合成例にて示した。

【0026】式(1b)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[1-9] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-6-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-7-オン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^b=CH_3$, $R^c=R^d=R^e=H$, $X^a=-CO-O-$, $X^b=X^c=-C$

$$H_1 =$$

[1-10] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル-6-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-7-オン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^b=CH_2, CH_3$, $R^c=R^d=R^e=H$, $X^a=-CO-O-$, $X^b=X^c=-CH_2-$)

[1-11] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,4}]ウンデカン-5-オン ($R^1 = H$ 又は CH_3 , $R^b = CH_3$, $R^c = R^d = R^e = H$, $X^b = -CO-O-$, $X^d = X^e = -CH_2-$)

[1-12] 2-(メタ) アクリロイルオキシー-2-エチル
 -4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,4}]ウンデ
 カン-5-オン ($R^1 = H$ 又は CH_3 , $R^b = CH_2C$
 H_3 , $R^c = R^d = R^e = H$, $X^b = -CO-O-$, $X^e = X$
 $^c = -CH_2-$)

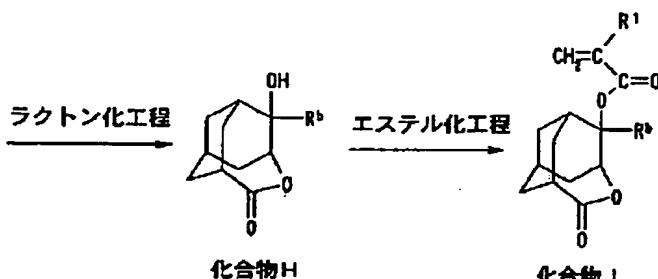
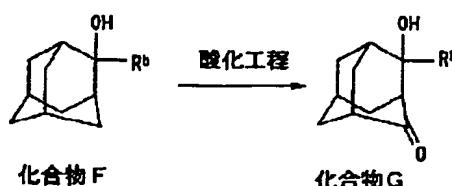
[1-13] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-4, 7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5, 8-ジオン ($R^1=H$ 又は CH_3 、 $R^b=CH_3$ 、 $R^c=R^d=R^e=H$ 、 $X^a=X^b=-CO-O-$ 、 $X^c=-CH_2-$)

[1-14] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチル
 40 -4, 7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5, 8-ジオン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^b=CH_2CH_3$, $R^c=R^d=R^e=H$, $X^a=X^b=-CO-O-$
 $X^c=-CH_2-$)

前記式(1b)に示した化合物を製造する方法について、以下に反応式をもって説明した。

[0027]

【化9】



【0028】各工程とも、前記の化合物(1a)の工程と同様にして製造される。それぞれの具体的な製造方法の例は実施例の中の合成例にて示した。

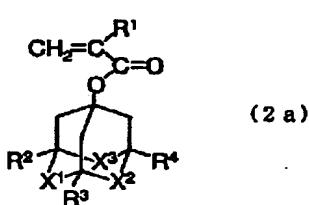
【0029】本発明の好ましい態様では、前記式(I)から選択された少なくとも1種のモノマー単位と、前記式(IIa)～(IIi)から選択された少なくとも1種のモノマー単位(繰り返し単位)(以下、「モノマーユニットII」と称することがある)とを含んでいる。

【0030】モノマーユニットIIにおいて、前記式(IIa)～(IIi)としての代表例を以下に示した。

[式(IIa)のモノマー単位]式(IIa)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(2a)で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0031】

【化10】



【0032】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示し、X¹、X²及びX³は、同一又は異なる、-CH₂-、-CO-又は-CO-O-を示す。但し、X¹、X²及びX³のうち少なくとも1つは-CO-又は-CO-O-である。)式(2a)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン(R¹=H又はCH₃、R²=R³=R⁴=H、X¹=-CO-、X²=X³=-CH₂-)

[2-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4, 6-ジオン(R¹=H又はCH₃、R²=R³=R⁴=H)

'=H、X¹=X²=-CO-、X³=-CH₂-)

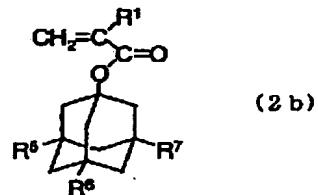
[2-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシー-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,9}]ウンデカン-5-オン(R¹=H又はCH₃、R²=R³=R⁴=H、X¹=-CO-O-、X²=X³=-CH₂-)

[2-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシー-4, 7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5, 8-ジオン(R¹=H又はCH₃、R²=R³=R⁴=H、X¹=X²=-CO-O-、X³=-CH₂-)

[式(IIb)のモノマー単位]式(IIb)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(2b)で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0033】

【化11】



【0034】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R⁶、R⁷及びR⁸は、同一又は異なって、水素原子、メチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又は-COOR⁸を示し、R⁸は置換基を有してもよい、アルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。)式(2b)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-5] 1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン(R¹=H又はCH₃、R⁶=R⁷=R⁸=H)

[2-6] 1-(メタ)アクリロイルオキシー-3, 5-ジメチルアダマンタン(R¹=H又はCH₃、R⁶=R⁷=CH₃、R⁸=H)

[2-7] 1-(メタ)アクリロイルオキシー-3-ヒド

ロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=OH$, $R^3=R^4=H$)

[2-8] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=OH$, $R^3=R^4=H$)

[2-9] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=COO$ H, $R^3=R^4=H$)

[2-10] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3, 5-ジカルボキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=COOH$, $R^3=R^4=H$)

[2-11] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は C H, $R^2=OH$, $R^3=COOH$, $R^4=H$)

[2-12] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-t-ブトキシカルボニルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=COO$ t Bu, $R^3=R^4=H$)

[2-13] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=COO$ THP, $R^3=R^4=H$)

[2-14] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3, 5-ジ-t-ブトキシカルボニルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=COO$ t Bu, $R^4=H$)

[2-15] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3, 5-ジ-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^3=COO$ THP, $R^4=H$)

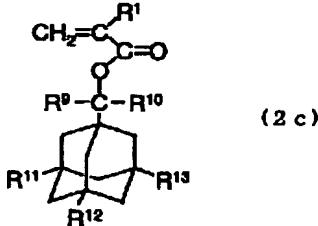
[2-16] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-t-ブトキシカルボニルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=OH$, $R^3=COO$ t Bu, $R^4=H$)

[2-17] 1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=OH$, $R^3=COO$ THP, $R^4=H$)

[式 (IIc) のモノマー単位] 式 (IIc) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2c) で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0035】

【化12】



【0036】 (式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す)

す。 R^9 及び R^{10} は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、同一又は異なって、水素素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。)

式 (2c) で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-18] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$)

10 [2-19] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, CH_2 , $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$)

[2-20] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, CH_2 , CH_3 , $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$)

20 [2-21] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル) アダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^{10}=CH$ (CH_3), $R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$)

[2-22] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-3, 5-ジメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, $R^{11}=R^{12}=CH$, $R^{13}=H$)

[2-23] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)-3, 5-ジメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, CH_2 , $R^{11}=R^{12}=CH_3$, $R^{13}=H$)

30 [2-24] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-3, 5-ジメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^{10}=CH_3$, CH_2 , $R^{11}=R^{12}=CH_3$, $R^{13}=H$)

[2-25] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル)-3, 5-ジメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^{10}=CH$ (CH_3), $R^{11}=R^{12}=CH_3$, $R^{13}=H$)

[2-26] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-3-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, $R^{11}=OH$, $R^{12}=R^{13}=H$)

40 [2-27] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=R^{10}=CH_3$, CH_2 , $R^{11}=O$ H, $R^{12}=R^{13}=H$)

[2-28] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^{10}=CH_3$, CH_2 , $R^{11}=OH$, $R^{12}=R^{13}=H$)

[2-29] 1-(1-(メタ) アクリロイルオキシ-1, 2-ジメチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマン

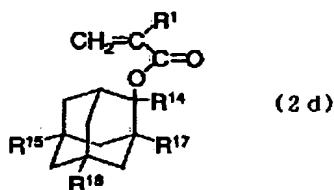
タン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^2=CH_3$, $R^{10}=CH$ (CH_3), $R^{11}=OH$, $R^{12}=R^{13}=H$)

[式 (II d) のモノマー単位]

式 (II d) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2 d) で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

[0037]

[化 13]



[0038] (式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^{14} はメチル基又はエチル基を示し、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は、同一又は異なって、水素原子、メチル基又はヒドロキシル基を示す。)

式 (2 d) で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-30] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_3$, $R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$)

[2-31] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_2CH_3$, $R^{15}=R^{16}=R^{17}=H$)

[2-32] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2, 3, 5-トリメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_3$, $R^{15}=R^{16}=CH_3$, $R^{17}=H$)

[2-33] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-エチル-3, 5-ジメチルアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_2CH_3$, $R^{15}=R^{16}=CH_3$, $R^{17}=H$)

[2-34] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_3$, $R^{15}=R^{16}=H$, $R^{17}=CH_3$)

[2-35] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチル-5-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_3$, $R^{15}=CH_3$, $R^{16}=R^{17}=H$)

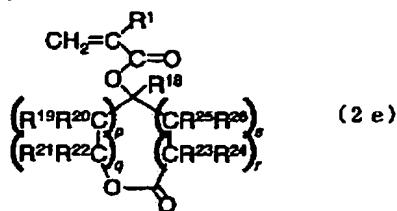
[2-36] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_2CH_3$, $R^{15}=R^{16}=H$, $R^{17}=CH_3$)

[2-37] 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-エチル-5-ヒドロキシアダマンタン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{14}=CH_2CH_3$, $R^{15}=CH_3$, $R^{16}=R^{17}=H$)

[式 (II e) のモノマー単位] 式 (II e) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式 (2 e) で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

[0039]

[化 14]



[0040] (式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を示す。p、q、r 及びs はそれぞれ0 又は1 を示す。)

式 (2 e) で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-38] α -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-39] α -(メタ) アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=C$
H₃, $R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-40] α -(メタ) アクリロイルオキシ- β , β -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=CH_3$, $R^{20}=R^{21}=R^{22}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-41] α -(メタ) アクリロイルオキシ- α , β -トリメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=R^{20}=CH_3$, $R^{21}=R^{22}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-42] α -(メタ) アクリロイルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=R^{20}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-43] α -(メタ) アクリロイルオキシ- α , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=R^{20}=CH_3$, $R^{21}=R^{22}=H$, $p=q=1$, $r=s=0$)

[2-44] β -(メタ) アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

[2-45] β -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=C$
H₃, $R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=H$, $p=r=1$, $q=s=0$)

[2-46] β -(メタ) アクリロイルオキシ- β -メチル- δ -バレロラクトン ($R^1=H$ 又は CH_3 , $R^{18}=C$
H₃, $R^{19}=R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=H$, $p=q=r=1$, $s=0$)

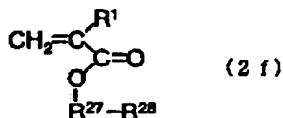
50 [式 (II f) のモノマー単位] 式 (II f) のモノマー単

19

位に対応するモノマーは、下記式(2f)で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0041】

【化15】



【0042】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。R²⁷は水素原子、置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基又は環状エステル基を示す。R²⁸はR²⁷の置換基であり、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、オキソ基、カルボキシル基又は-COO-R²⁹を示し、R²⁹は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。)式(2f)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

[2-47] (メタ)アクリル酸 (R¹=H又はCH₃、R²⁷=H)[2-48] (メタ)アクリル酸 メチル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=CH₃)[2-49] (メタ)アクリル酸 エチル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=CH₂CH₃)[2-50] (メタ)アクリル酸 メトキシエチル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=メトキシエチル基)[2-51] (メタ)アクリル酸 n-ブチル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=n-ブチル基)[2-52] (メタ)アクリル酸 t-ブチル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=t-ブチル基)[2-53] (メタ)アクリル酸 シクロヘキシル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=シクロヘキシル基)[2-54] (メタ)アクリル酸 ノルボルニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=ノルボルニル基)[2-55] (メタ)アクリル酸 イソボルニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=イソボルニル基)[2-56] (メタ)アクリル酸 2-テトラヒドロピラニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=2-テトラヒドロピラニル基)[2-57] (メタ)アクリル酸 2-テトラヒドロフラン (R¹=H又はCH₃、R²⁷=2-テトラヒドロフラン基)[2-58] (メタ)アクリル酸 8-ヒドロキシメチル-4-トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル基、R²⁸=ヒドロキシメチル基)[2-59] (メタ)アクリル酸 4-トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=

20

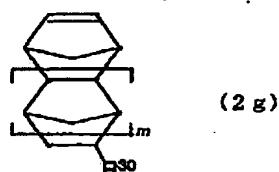
トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル基)[2-60] (メタ)アクリル酸 8-トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}]デカニル基)[2-61] (メタ)アクリル酸 4-テトラシクロ [4.4.0.1^{7,10}]ドデカニル (R¹=H又はCH₃、R²⁷=テトラシクロ [4.4.0.1^{7,10}]ドデカニル基)

[式(IIg)のモノマー単位]式(IIg)のモノマー単

10 位に対応するモノマーは、下記式(2g)で表される。なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0043】

【化16】



20

【0044】(式中、R³⁰は水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシメチル基、オキソ基、カルボキシル基又は-COO-R³¹を示し、R³¹は置換基を有してもよい、炭素数1～20のアルキル基、環状アルキル基、有橋環状アルキル基、環状エーテル基、環状エステル基を示す。mは0又は1を示す。)

式(2g)で表される化合物の代表的な例として下記の化合物が挙げられる。

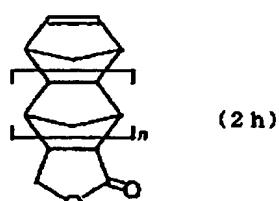
[2-62] ノルボルネン (R³⁰=H、m=0)30 [2-63] 5-ノルボルネン-2-オール (R³⁰=O H、m=0)[2-64] 5-ノルボルネン-2-メタノール (R³⁰=CH₃OH、m=0)[2-65] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 (R³¹=COOH、m=0)[2-66] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 t-ブチルエステル (R³¹=COOtBu、m=0)

[式(IIh)のモノマー単位]式(IIh)のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(2h)で表される。

40 なお、これらのモノマーにおいて異性体が存在する場合には、それらは単独で又は混合物として使用できる。

【0045】

【化17】



50 【0046】(式中、nは0又は1を示す。)式(2

h) で表される化合物として下記の化合物が挙げられる。

[2-67] 4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,4}]デカン-8-エン-3-オン ($n=0$)

[2-68] 6-オキサベンタシクロ[9.2.1.1.0^{2,10}]ペンタデカン-12-エン-5-オン ($n=1$)

【式(II i) のモノマー単位】式(II i) のモノマー単位に対応するモノマーは、下記式(2 i) で表される。

【0047】

【化18】



【0048】式(2 i) で表される化合物は下記の化合物である。

【2-69】 無水マレイン酸

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0049】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル【例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど】、オキサチアゾール誘導体、s-トリアシン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0050】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0051】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ア

ルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてよい。

【0052】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ペークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0053】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンドーカ、ディップコーナ、ローラコーナなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μm、好ましくは0.3~2 μm程度である。

【0054】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeC1、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000 mJ/cm²、好ましくは10~500 mJ/cm²程度である。

【0055】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0056】

【発明の効果】本発明にて合成できたモノマーを使用することにより、本発明でのフォトレジスト用高分子化合物は、ラクトン環を含む特定構造の脂環多環式骨格を有するモノマー単位により、高度なエッチング耐性が期待されるうえに、基板に対する密着性、更にはモノマーに特殊な構造を導入したことで、酸脱離性などの機能も附加されている。また、他のモノマーと組み合わせることにより、更にそれぞれの機能を向上させることも可能である。

【0057】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物及び半導体の製造方法によれば、レジストとして上記のような優れた特性を有する高分子化合物を用いるので、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

【0058】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

合成例1

前記式(1 a)においてR¹、R²、R³がともにメチル

基、R^c、R^d、R^eがともに水素原子でX^a、X^bが-C-H₂-でX^bが-CO-O-である化合物1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンの合成例を示した。

[グリニヤール還元工程] フラスコに、あらかじめ臭化メチルと金属マグネシウムとから調製した12重量%メチルマグネシウムプロミド-テトラヒドロフラン溶液5.9.6g(6.3mmol)を仕込んだ。この溶液に、内温を35℃以下に保持しつつ、1-アダマンタンカルボン酸n-ブチルエステル4.7g(2.0mmol)をテトラヒドロフラン7.21gに溶かした溶液を滴下した。滴下後、室温で1時間攪拌した。

【0059】10重量%硫酸水溶液32.37g中に、上で得られた反応混合液を、内温を35℃以下に保持しつつ滴下した後、5重量%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、分液させた。水層をベンゼン20gで2回抽出した。有機層を合わせ、飽和食塩水20gで洗浄し、続いて無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、濾過し、濾液を減圧下で濃縮して、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アダマンタンを得た。1-アダマンタンカルボン酸n-ブチルエステル基準の収率は88.7%であった。

[酸化工程]攪拌機、凝縮器及びガス流通管を備えたフラスコにクロロベンゼン/酢酸(重量比で50/50)の混合溶媒30mlを入れ、これに、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アダマンタンを3.9g(2.0mmol)、N-ヒドロキシフルタリイミド0.33g(2mmol)及び酸化バナジウムV₂O₅0.018g(0.1mmol)を加え溶解させ、酸素ガス流通下、85℃で5時間攪拌した。反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、目的物であるが1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-オキソアダマンタン0.33g(1.6mmol)が存在していた。収率としては8%であった。反応液はカラムクロマトグラフィーに付し、目的物を分離した。

【0060】[ラクトン化工程]滴下ロート、凝縮器及び攪拌器を備えたフラスコに、1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-オキソアダマンタン2.1g(1.0mmol)酢酸エチル20mlを加え、50℃にて30wt%過酢酸の酢酸エチル3.0g(11.5mmol)を滴下した。滴下後、更に5時間攪拌を続けた。反応した液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、目的とした1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンが1.7g(7.6mmol)収率76%で生成していた。反応液はカラムクロマトグラフィーに付して、目的物を分離した。

【0061】[エステル化工程]1-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1.

1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン2.2g(1.0mmol)、トリエチルアミン20mmol及びテトラヒドロフラン40mlの混合液に、アクリル酸クロリド1.5mmolを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をカラムクロマトグラフィーに付すことにより、目的物である1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンを収率76%で得た。

合成例2

前記式(1b)においてR¹、R^bがともにメチル基、R^c、R^d、R^eがともに水素原子でX^a、X^bが-C-H₂-でX^bが-CO-O-である化合物2-メタクリロイルオキシ-2-メチル-6-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-7-オンの合成例を示した。

[酸化工程]攪拌機、凝縮器及びガス流通管を備えたフラスコにクロロベンゼン/酢酸(重量比で50/50)の混合溶媒30mlを入れ、これに、2-ヒドロキシ-2-メチルアダマンタンを3.3g(2.0mmol)、N-ヒドロキシフルタリイミド0.33g(2mmol)及び酸化バナジウムV₂O₅0.018g(0.1mmol)を加え溶解させ、酸素ガス流通下、85℃で3時間攪拌した。反応混合液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、目的物である2-ヒドロキシ-2-メチル-4-オキソアダマンタンが0.25g(1.4mmol)が存在していた。収率としては7%であった。反応液はカラムクロマトグラフィーに付し、目的物を分離した。

【0062】[ラクトン化工程]滴下ロート、凝縮器及び攪拌器を備えたフラスコに、2-ヒドロキシ-2-メチル-4-オキソアダマンタン1.8g(1.0mmol)酢酸エチル20mlを加え、50℃にて30wt%過酢酸の酢酸エチル3.0g(11.5mmol)を滴下した。滴下後、更に5時間攪拌を続けた。反応した液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、目的とした2-ヒドロキシ-2-メチル-6-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-7-オンが1.5g(7.6mmol)収率76%で生成していた。反応液はカラムクロマトグラフィーに付して、目的物を分離した。

[エステル化工程]2-ヒドロキシ-2-メチル-6-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-7-オン2.0g(1.0mmol)、トリエチルアミン20mmol及びテトラヒドロフラン40mlの混合液に、アクリル酸クロリド1.5mmolを約30分かけて滴下した。滴下終了後、室温で6時間攪拌した。反応混合液に水を添加した後、濃縮し、濃縮物をカラムクロマトグラフィーに付すことにより、目的物である2-メタクリロイルオキシ-2-メチル-6-オキサトリシクロ

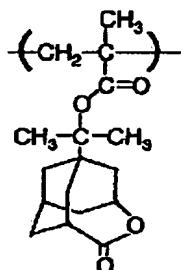
[4. 3. 1. 1^{3,8}] ウンデカン-7-オンを収率70%で得た。

【0063】実施例1

下記構造の高分子化合物の合成

【0064】

【化19】



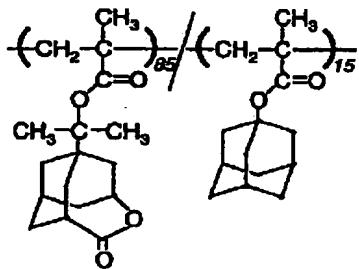
【0065】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）5.00g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500m1に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.24gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が6000、分子量分布が1.95であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0066】実施例2

下記構造の高分子化合物の合成

【0067】

【化20】



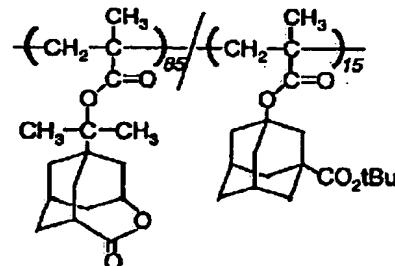
【0068】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）4.41g、モノマー[2-5]（メタクリレート）0.59g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液50

10 【0069】実施例3

下記構造の高分子化合物の合成

【0070】

【化21】



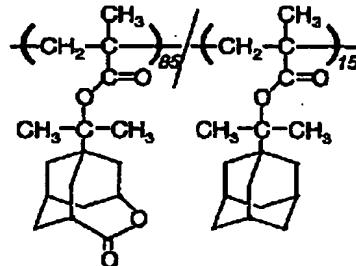
【0071】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）4.19g、モノマー[2-12]（メタクリレート）0.81g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500m1に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.82gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5500、分子量分布が1.87であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0072】実施例4

下記構造の高分子化合物の合成

【0073】

【化22】



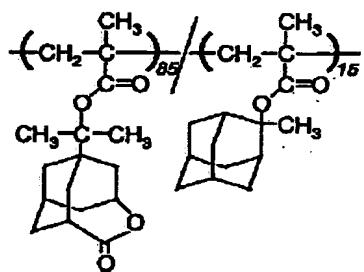
【0074】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）4.32g、モノマー[2-18]（メタクリレート）0.68g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.05gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5700、分子量分布が1.92であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0075】実施例5

下記構造の高分子化合物の合成

【0076】

【化23】



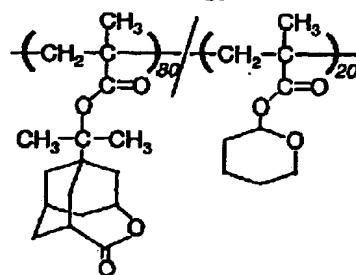
【0077】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）4.38g、モノマー[2-30]（メタクリレート）0.62g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.10gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5700、分子量分布が2.03であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppmに強いシグナルが観測された。

【0078】実施例6

下記構造の高分子化合物の合成

【0079】

【化24】



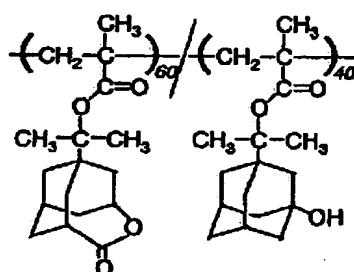
【0080】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）4.36g、モノマー[2-56]（メタクリレート）0.64g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.24gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が6000、分子量分布が1.98であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、3.7ppm、4.6ppm、5.7ppmに強いシグナルが観測された。

【0081】実施例7

下記構造の高分子化合物の合成

【0082】

【化25】



【0083】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m1丸底フラスコにモノマー[1-1]（メタクリレート）3.06g、モノマー[2-26]（メタクリレート）1.94g、および開始剤（和光純薬工業製V-65）1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.32gを得た。回収

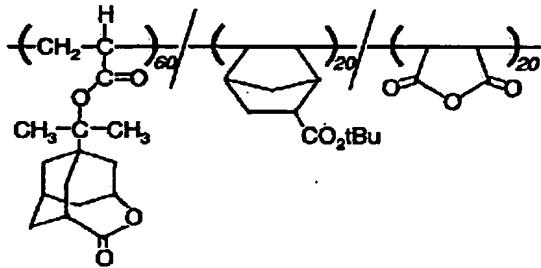
したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が6200、分子量分布が2.03であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、4.6 ppm、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0084】実施例8

下記構造の高分子化合物の合成

【0085】

【化26】



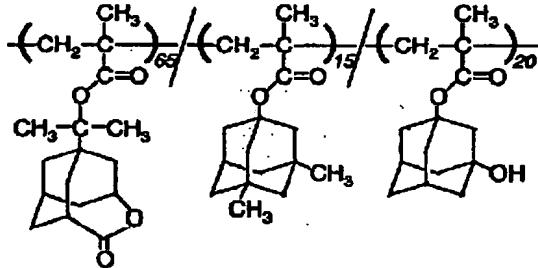
【0086】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m¹丸底フラスコにモノマー【1-1】(アクリレート)3.00g、モノマー【2-66】1.33g、モノマー【2-69】0.67g、および開始剤(和光純薬工業製V-601)0.50gを入れ、酢酸n-ブチル5gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロパノールの1:1混合液200m¹に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度酢酸n-ブチル10gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.55gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が9500、分子量分布が2.78であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.8 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、3.7 ppm、4.6 ppm、5.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0087】実施例9

下記構造の高分子化合物の合成

【0088】

【化27】



【0089】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m¹丸底フラスコにモノマー【1-1】(メタクリレート)3.51g、モノマー【2-6】(メタクリレ

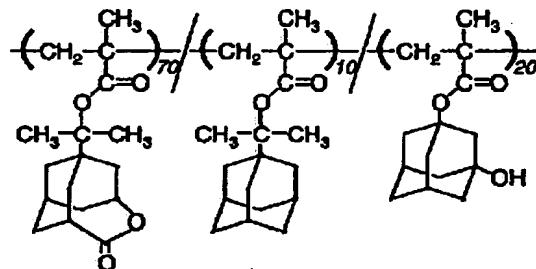
ト)0.61g、モノマー【2-7】(メタクリレート)0.87g、および開始剤(和光純薬工業製V-65)1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500m¹に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.10gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5600、分子量分布が1.95であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、4.6 ppm、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0090】実施例10

下記構造の高分子化合物の合成

【0091】

【化28】



【0092】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50m¹丸底フラスコにモノマー【1-1】(メタクリレート)3.68g、モノマー【2-18】(メタクリレート)0.47g、モノマー【2-7】(メタクリレート)0.85g、および開始剤(和光純薬工業製V-65)1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500m¹に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4.22gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が6200、分子量分布が2.10であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、4.6 ppm、4.7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0093】実施例11

下記構造の高分子化合物の合成

【0094】

【化29】

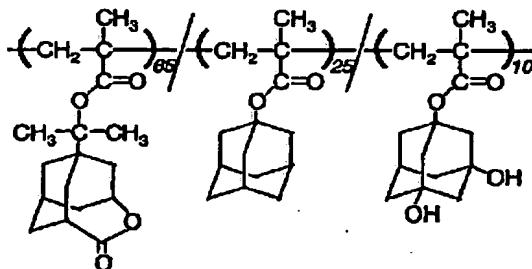
を繰り返すことにより、所望の樹脂4.05gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5600、分子量分布が1.88であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppm、4.7ppmに強いシグナルが観測された。

【0099】実施例13

下記構造の高分子化合物の合成

【0100】

【化31】



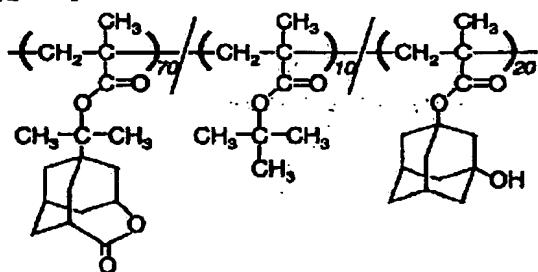
【0095】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50ml丸底フラスコにモノマー【1-1】(メタクリレート)3.49g、モノマー【2-30】(メタクリレート)0.64g、モノマー【2-7】(メタクリレート)0.87g、および開始剤(和光純薬工業製V-65)1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3.92gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5700、分子量分布が1.91であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppm、4.7ppmに強いシグナルが観測された。

【0096】実施例12

下記構造の高分子化合物の合成

【0097】

【化30】



【0098】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50ml丸底フラスコにモノマー【1-1】(メタクリレート)3.84g、モノマー【2-52】(メタクリレート)0.27g、モノマー【2-7】(メタクリレート)0.89g、および開始剤(和光純薬工業製V-65)1.00gを入れ、テトラヒドロフラン20gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20gに溶解させ、上述の沈殿精製操作

10

20

30

40

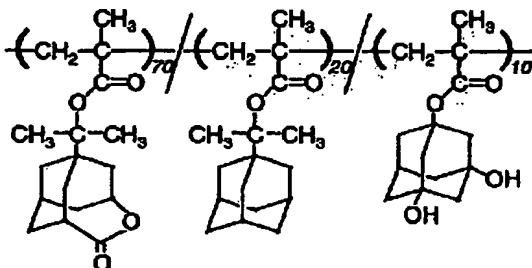
を繰り返すことにより、所望の樹脂4.11gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5900、分子量分布が2.08であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5ppm(ブロード)のほか、3.1ppm、4.6ppm、4.7ppmに強いシグナルが観測された。

【0102】実施例14

下記構造の高分子化合物の合成

【0103】

【化32】



【0104】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50ml丸底フラスコにモノマー【1-1】(メタクリレート)

50

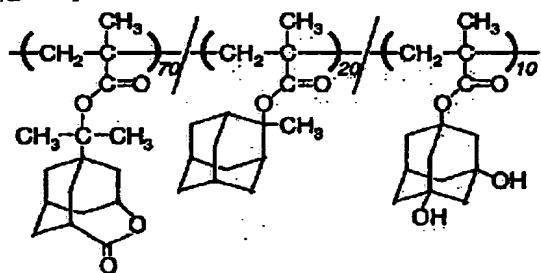
ト) 3. 62 g、モノマー [2-18] (メタクリレート) 0. 93 g、モノマー [2-8] (メタクリレート) 0. 45 g、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1. 00 gを入れ、テトラヒドロフラン20 gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60°Cに保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500 mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20 gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3. 87 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5500、分子量分布が1. 92であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) 分析では、1. 5-2. 5 ppm (ブロード) のほか、3. 1 ppm、4. 6 ppm、4. 7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0105】実施例15

下記構造の高分子化合物の合成

【0106】

【化33】



【0107】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50 ml丸底フラスコにモノマー [1-1] (メタクリレート) 3. 70 g、モノマー [2-30] (メタクリレート) 0. 85 g、モノマー [2-8] (メタクリレート) 0. 45 g、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1. 00 gを入れ、テトラヒドロフラン20 gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60°Cに保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500 mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20 gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂3. 94 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5900、分子量分布が1. 99であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) 分析では、1. 5-2. 5 ppm (ブロード) のほか、3. 1 ppm、4. 6 ppm、4. 7 ppmに強いシグナルが観測された。

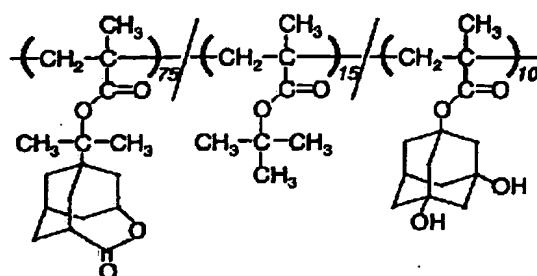
【0108】実施例16

10

下記構造の高分子化合物の合成

【0109】

【化34】



【0110】還流管、攪拌子、3方コックを備えた50 ml丸底フラスコにモノマー [1-1] (メタクリレート) 4. 12 g、モノマー [2-52] (メタクリレート) 0. 40 g、モノマー [2-8] (メタクリレート) 0. 47 g、および開始剤 (和光純薬工業製V-65) 1. 00 gを入れ、テトラヒドロフラン20 gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60°Cに保ち、窒素雰囲気下、6時間攪拌した。反応液をヘキサンと酢酸エチルの9:1混合液500 mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度テトラヒドロフラン20 gに溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂4. 15 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が5700、分子量分布が2. 08であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) 分析では、1. 5-2. 5 ppm (ブロード) のほか、3. 1 ppm、4. 6 ppm、4. 7 ppmに強いシグナルが観測された。

【0111】試験例

実施例1～16で得られたポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶媒である1, 2-プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテートと混合し、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンドルティング法により塗布し、厚み1. 0 μmの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100°Cで150秒間プリベークした後、波長247 nmのKrfエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30 mJ/cm²で露光した後、100°Cの温度で60秒間ポストペークした。次いで、0. 3 Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリソングリードしたところ、何れの場合も、0. 30 μmのライン・アンド・スペースパターンが得られた。

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 8 L 35/00		C 0 8 L 35/00	
45/00		45/00	
// G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA08 AA14 AB16 AC04
 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
 CB08 CB10 CB14 CB41 CB45
 CB52 FA17
 4J002 BG071 BH021 BK001 EB116
 EE056 EQ016 EU186 EV216
 EV246 EV296 EV326 FD206
 GP03
 4J100 AK32R AL08P AL08Q AL08R
 AR11Q BA03Q BA03R BA11P
 BA20Q BC09Q BC09R BC53P
 CA04 CA05 JA38